

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110231

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-304775

(71)Applicant : YUASA CORP
KANSAI ELECTRIC POWER CO
INC:THE

(22)Date of filing : 04.10.2000

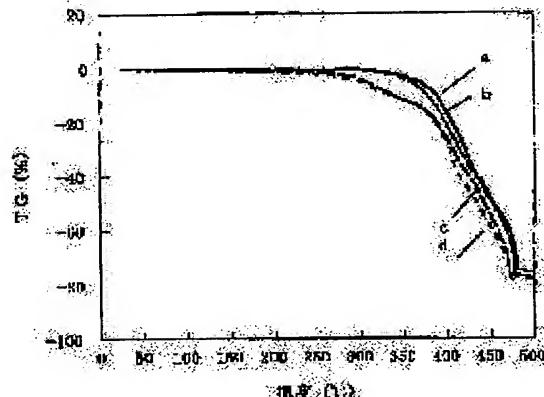
(72)Inventor : NAKAGAWA HIROE
IDO SHUICHI
SANO SHIGERU
TAKEUCHI KENICHI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE, METHOD OF PRODUCING NON- AQUEOUS ELECTROLYTE AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous lithium secondary battery having high safety and sufficient-level battery performance.

SOLUTION: The non-aqueous electrolyte lithium secondary battery containing lithium salt uses a non-aqueous electrolyte as an electrolyte containing, dominantly, cold fused salt as a main constitutional component having imidazolium cation where the percentage content of the component to be vaporized and decomposed or carbonized at less than 300° C is less than 3%.



JP 2002-110231 (Partial Translation)

"Non-aqueous electrolyte, method of producing non-aqueous electrolyte and non-aqueous electrolyte secondary battery"

[Claim 1] A non-aqueous electrolyte containing at least a lithium salt, comprising:

a room temperature molten salt having imidazolium cation having a skeleton as shown by the chemical formula (I) as a main constituent:

[Chemical Formula 1]

(R1, R2: C_nH_{2n+1} , n=1 to 6

R3: H or C_nH_{2n+1} , n=1 to 6)

wherein a content ratio of a component to be vaporized and decomposed or carbonized at less than 300°C is less than 3%.

[Claim 2] The non-aqueous electrolyte in accordance with claim 1, wherein the room temperature molten salt and the lithium salt include an anion selected from BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $N(C_2F_5SO_2)_2^-$, $N(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ and $C(C_2F_5SO_2)_3^-$.

[0044]

(Comparative Example 2)

A non-aqueous electrolyte was obtained in the same manner as in Example 1 except for performing an anion exchange step in the following manner. This is referred to as a comparative electrolyte d.

(1) Reaction step

348 g of EMIBr synthesized in an alkyl group addition step was dissolved and dispersed in 2000 ml of acetone and 207 g of ammonium tetrafluoroborate was added thereto. After this was stirred for 2 days at room temperature in an airtight state, a deposit was filtered and removed, and a filtrate was condensed with a rotary evaporator.

(2) Liquid separation step

A liquid obtained by condensation was washed by separating with 2-propanol, and after being condensed again with the rotary evaporator, this was decompression dried for 8 hours at 80°C. Thereby, 328 g of 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (EMIBF₄) as an end product was obtained. The obtained EMIBF₄ was a light-brown liquid.

[0051]

[Non-aqueous electrolyte lithium secondary battery]

(Example 3)

FIG. 3 is a sectional view of a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery according to the present

invention. This non-aqueous electrolyte lithium secondary battery is constituted by an electrode group 4 comprising a positive electrode 1, a negative electrode 2 and a separator 3, a non-aqueous electrolyte, and a metal-resin composite film 6. The positive electrode 1 is constituted such that a positive electrode mixture 11 is applied onto a surface of a positive electrode current collector 12, and the negative electrode 2 is constituted such that a negative electrode mixture 21 is applied onto a surface of a negative electrode current collector 22. The non-aqueous electrolyte is contained in the electrode group 4. The metal-resin composite film 6 covers the electrode group 4, and all sides thereof are thermally fused thereby to seal the electrode group 4.

[0052]

Next, a method for producing the non-aqueous electrolyte lithium secondary battery having the above-mentioned constitution will be described. The positive electrode 1 was obtained in the following manner. LiCoO₂ as a positive electrode active material and acetylene black as a conductive agent were mixed, and further a solution of polyvinylidene fluoride in N-methyl-2-pyrrolidone as a binder was mixed therewith. This mixture was applied onto a surface of the positive electrode current collector 12 made of an aluminum foil, and subsequently dried and pressed such that the mixture has a thickness of 0.1 mm. In this manner, the positive electrode 1 in which the positive electrode mixture

11 was applied onto the positive electrode current collector 12 was obtained.

[0053]

The negative electrode 2 was obtained in the following manner. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ as a negative electrode active material and ketjen black as a conductive agent were mixed, and further a solution of polyvinylidene fluoride in N-methyl-2-pyrrolidone as a binder was mixed therewith. This mixture was applied onto a surface of the negative electrode current collector 22 made of an aluminum foil, and subsequently dried and pressed such that the mixture has a thickness of 0.1 mm. In this manner, the negative electrode 2 in which the negative electrode mixture 21 was applied onto the negative electrode current collector 22 was obtained.

[0054]

The electrode group 4 was constructed by laminating the negative electrode 2, the separator 3 and the positive electrode 1 such that the positive electrode active material 11 and the negative electrode active material 21 face each other, and the separator 3 made of a polyethylene microporous film was disposed therebetween.

[0055]

The non-aqueous electrolyte was obtained in the same manner as in Example 1. That is, a non-aqueous electrolyte of the present invention was used.

[0056]

Then, the non-aqueous electrolyte was made to be contained in the electrode group 4 by immersing the electrode group 4 in the non-aqueous electrolyte.

[0057]

The battery obtained in this manner is referred to as a battery A of the present invention. The designed capacity of the battery A of the present invention is 10 mAh.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-110231
(P2002-110231A)

(43)公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51)Int.Cl.⁷
H01M 10/40

識別記号

F I
H01M 10/40マーク (参考)
A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願2000-304775(P2000-304775)

(22)出願日 平成12年10月4日 (2000.10.4)

(71)出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号

(71)出願人 000156938
関西電力株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

(72)発明者 中川 裕江
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内

(74)代理人 100062144
弁理士 青山 葵 (外1名)

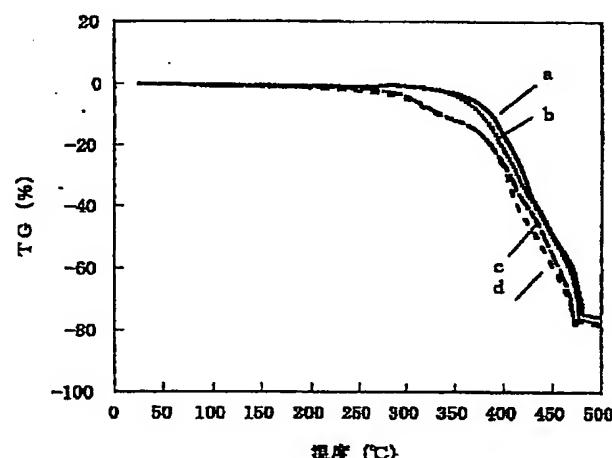
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質、非水電解質の製造方法、及び非水電解質リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高い安全性を有し且つ充分なレベルの電池性能を有する非水電解質リチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】 リチウム塩を含有し、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有し、300°C未満で気化・分解又は炭化する成分の含有率が3%未満である、非水電解質を、電解質として用いた、非水電解質リチウム二次電池である。

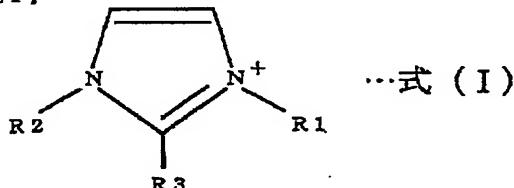


【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリチウム塩を含有する非水電解質において、

式(I)で示す骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有しており、

【化1】



(R₁, R₂ : C_nH_{2n+1}, n = 1 ~ 6

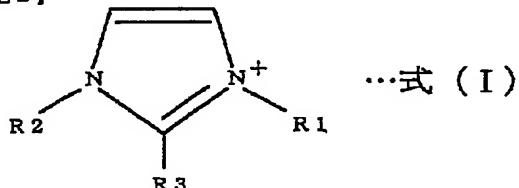
R₃ : H又はC_nH_{2n+1}, n = 1 ~ 6)

300°C未満で気化・分解又は炭化する成分の含有率が3%未満であることを特徴とする非水電解質。

【請求項2】 常温溶融塩及びリチウム塩が、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、N(CF₃SO₂)₂(CF₃SO₂)⁻、C(CF₃SO₂)₃⁻及びC(C₂F₅SO₂)₃⁻のいずれかのアニオンを有するものである請求項1記載の非水電解質。

【請求項3】 式(I)で示す骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩を製造する溶融塩製造工程と、上記常温溶融塩にリチウム塩を溶解させて非水電解質を得る電解質製造工程とを備えた、非水電解質の製造方法であって、

【化2】



(R₁, R₂ : C_nH_{2n+1}, n = 1 ~ 6

R₃ : H又はC_nH_{2n+1}, n = 1 ~ 6)

上記溶融塩製造工程が、アルキル基付加工工程とアニオン交換工程とからなり、

アルキル基付加工工程は、イミダゾール又はN-アルキルイミダゾールにアルキル基を付加してアルキルイミダゾリウムハライドを合成するものであり、

アニオン交換工程は、反応工程と分液処理工程とからなり、

反応工程は、第1有機溶媒中にアルキルイミダゾリウムハライドにアンモニウム塩を反応させてアニオンを交換するものであり、第1有機溶媒として、両者が易溶で

あり且つハロゲン化アンモニウムが難溶であるものを用い、

分液処理工程は、反応工程で得られた液体を第2有機溶媒によって分液処理することによって洗浄するものであり、第2有機溶媒として、上記常温溶融塩が難溶であり且つ上記アルキルイミダゾリウムハライド及びハロゲン化アンモニウムが易溶であるものを用いることを特徴とする非水電解質の製造方法。

【請求項4】 電解質として、請求項1又は2に記載の非水電解質を用いたことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、常温溶融塩を含有した非水電解質を電解質として用いた非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその課題】 近年、電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などにおいては、高性能化及び小型化が進んでおり、高エネルギー密度化が要望されており、それ故、種々の非水電解質を用いたリチウム二次電池が注目されている。

【0003】 一般に、リチウム二次電池においては、正極に、リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる電解液が用いられている。そして、電解質に用いられる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられる。

【0004】 しかしながら、上記有機溶媒は、一般に、揮発しやすく、引火性も高く、それ故に可燃性物質に分類されるものであるため、上記リチウム二次電池、特に電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などに用いる比較的大型のリチウム二次電池では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性に、問題があった。

【0005】 そこで、有機溶媒のような可燃性物質を主成分として含まない、安全性に優れた、非水電解質リチウム二次電池が提案されている。例えば、特開平4-349365号、特開平10-92467号、特開平11-86905号、特開平11-260400号などにおいて提案されている非水電解質リチウム二次電池においては、正極に、リチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料や、リチウ

ム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩とリチウム塩とを含有したものが用いられている。上記非水電解質リチウム二次電池においては、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩が、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、且つ、難燃性又は不燃性を有するので、安全性が優れている。

【0006】ところで、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩は、イミダゾール又はN-アルキルイミダゾールにアルキル基を付加してアルキルイミダゾリウムハライドを合成するアルキル基付加工程と、アルキルイミダゾリウムハライドのアニオンを、銀塩、リチウム塩、又はアンモニウム塩などのアニオンと交換することによって、目的とする常温溶融塩を得るアニオン交換工程との、二段階の工程を経て合成できることが知られている。このような合成方法は、例えば、ジャーナル・エレクトロケミカル・ソサイエティ (J. Electrochem. Soc.) , 144 (1997) 3881 などに示されている。

【0007】しかし、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩の上記合成方法には、次のような問題があつた。

【0008】①銀塩を用いてアニオン交換する方法；反応速度は速いが、アニオン交換後に副生成物として沈殿するハロゲン化銀の除去が困難であり、收率が悪い。アニオン源である銀塩が高価であり、工業的に大量合成するには適さない。

【0009】②リチウム塩を用いてアニオン交換する方法；比較的收率良く目的のイミダゾリウム塩を得ることができるが、適用できるアニオンが限定されている。反応溶媒に水を用いるため、水分の残存が懸念される。

【0010】③アンモニウム塩を用いてアニオン交換する方法；比較的收率良く、目的のイミダゾリウム塩を得ることができる。また、アニオン源であるアンモニウムが比較的安価であるので、工業的に大量合成するに適している。しかし、やはり、アニオン交換後に副生成物として沈殿するハロゲン化アンモニウムの完全な除去が困難であるため、それが主たる不純物として若干残存する。そして、これらの不純物は、一般に、300℃未満で気化・分解又は炭化するものが殆どであるので、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩の好ましい特性、即ち、揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、損なわれてしまう。しかも、上記不純物を含む常温溶融塩をリチウム二次電池の非水電解質に用いた場合には、上記特性が損なわれることによって安全性が低下するだけでなく、上記不純物が電池性能に悪影響を及ぼすことによってサイクル特性や充放電効率特性も低下する。

【0011】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、高い安全性を有する非水電解質を提供すること、そのような非水電解質を製造する方法を提供すること

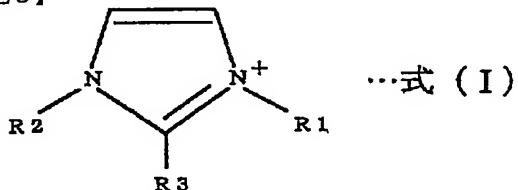
と、更には、充分なレベルの電池性能を有する非水電解質リチウム二次電池を提供すること、を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、少なくともリチウム塩を含有する非水電解質において、式(I)で示す骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有しており、300℃未満で気化・分解又は炭化する成分の含有率が3%未満であることを特徴としている。

【0013】

【化3】



(R1, R2 : C_nH_{2n+1}、n = 1 ~ 6

R3 : H又はC_nH_{2n+1}、n = 1 ~ 6)

【0014】常温溶融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池が通常作動すると想定される温度範囲をいう。電池が通常作動すると想定される温度範囲とは、上限が100℃程度、場合によっては60℃程度であり、下限が-50℃程度、場合によっては-20℃程度である。例えば、「溶融塩・熱技術の基礎」(溶融塩・熱技術研究会編・著)に記載されているような、各種電析などに用いられるLi₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃などの無機系溶融塩は、融点が300℃以上のものが大半であるので、電池が通常作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温溶融塩には含まれない。

【0015】イミダゾリウムカチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオンなどが挙げられ、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられ、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】なお、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0017】リチウム塩としては、リチウム二次電池に

一般に使用される、広電位領域において安定である、リチウム塩が用いられる。例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0018】リチウム塩の含有量は、0.1～3mol/1の範囲、特に0.5～2mol/1の範囲であることが望ましい。何故なら、リチウム塩の含有量が0.1mol/1未満であると、非水電解質の抵抗が大きすぎ、電池の充放電効率が低下し、逆にリチウム塩の含有量が3mol/1を越えると、非水電解質の融点が上昇し、常温で液状を保つのが困難となるからである。

【0019】300°C未満で気化・分解又は炭化する成分としては、常温溶融塩を製造する際に、未反応のまま残存するアルキルイミダゾリウムハライドや、副生物としてできるハロゲン化塩などがある。例えば、N-メチルイミダゾールにエチルプロマイドを反応させて1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイドを生成し、これに、テトラフルオロホウ酸アンモニウムを反応させてアニオン交換を行わせると、目的物であるテトラフルオロホウ酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウムが得られると共に、副生物として臭化アンモニウムが生成し、また、未反応の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイドが残存する。

【0020】なお、本発明における非水電解質は、リチウム塩及び常温溶融塩の他に、高分子を複合化することによって、ゲル状に固体化して用いてもよい。上記高分子としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンなどや、各種の、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、ステレン系モノマーなどのモノマーの重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0021】また、本発明における非水電解質は、リチウム塩及び常温溶融塩の他に、常温で液状である有機溶媒を含有してもよい。該有機溶媒としては、一般に、リチウム二次電池用電解液に使用される有機溶媒を使用でき、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ユーブチロラクトン、プロピオラクトン、バレオラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。但し、これらの有機溶媒を多量に含有させるのは好ましくない。何故なら、上記有機溶媒の添加

量が多すぎると、上記有機溶媒の前述したような引火性のために、非水電解質が引火性を帯び、充分な安全性が得られなくなる可能性があるからである。なお、リチウム二次電池用電解液に一般に添加される難燃性溶媒である、リン酸エステルを、用いることもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリペーフルオロエチル)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0022】請求項1記載の発明においては、非水電解質は、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有しているので、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性を確実に備えたものとなり、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性が、優れたものとなる。

【0023】しかも、300°C未満で気化・分解又は炭化する成分の含有率が3%未満であるので、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩の好ましい上記特性が損なわれることなく、上記安全性が確実に得られることとなる。なお、300°C未満で気化・分解又は炭化する成分の含有率は、熱重量分析(TGA)により求めたものであり、300°Cまで昇温した時の熱重量減割合(TG%)で示される値である。

【0024】また、非水電解質は、リチウム塩と、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩とを含有しているので、非水電解質中のリチウムイオンの移動度が充分に得られる。

【0025】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、常温溶融塩及びリチウム塩が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、及び $\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ のいずれかのアニオンを有するものである。

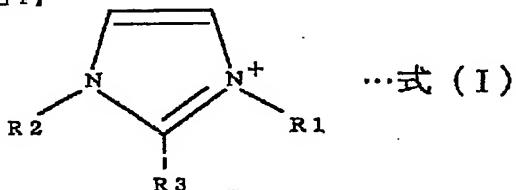
【0026】請求項2記載の発明においては、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、良好に発揮され、しかも、非水電解質中のリチウムイオンの移動度が充分に得られる。

【0027】請求項3記載の発明は、式(I)で示す骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩を製造する溶融塩製造工程と、上記常温溶融塩にリチウム塩を溶解させて非水電解質を得る電解質製造工程とを備えた、非水電解質の製造方法であって、上記溶融塩製造工程が、アルキル基付加工工程とアニオン交換工程とかなり、アルキル基付加工工程は、イミダゾール又はN-

アルキルイミダゾールにアルキル基を付加してアルキルイミダゾリウムハライドを合成するものであり、アニオン交換工程は、反応工程と分液処理工程とからなり、反応工程は、第1有機溶媒中にてアルキルイミダゾリウムハライドにアンモニウム塩を反応させてアニオンを交換するものであり、第1有機溶媒として、両者が易溶であり且つハロゲン化アンモニウムが難溶であるものを用い、分液処理工程は、反応工程で得られた液体を第2有機溶媒によって分液処理することによって洗浄するものであり、第2有機溶媒として、上記常温溶融塩が難溶であり且つ上記アルキルイミダゾリウムハライド及びハロゲン化アンモニウムが易溶であるものを用いることを特徴としている。

【0028】

【化4】



(R₁, R₂ : C_nH_{2n+1}, n = 1~6

R₃ : H 又は C_nH_{2n+1}, n = 1~6)

【0029】アルキルイミダゾリウムハライドとしては、例えば1-エチル3-メチルイミダゾリウムプロマイドが挙げられる。アンモニウム塩としては、例えばテトラフルオロホウ酸アンモニウムが挙げられる。第1有機溶媒としては、例えばアセトニトリルが挙げられる。第2有機溶媒としては、例えば2-プロパノール、エタノールなどのアルコール類が挙げられる。

【0030】請求項3記載の発明において、アニオン交換工程の反応工程においては、反応物であるアルキルイミダゾリウムハライドとアンモニウム塩とが第1有機溶媒に易溶であるので、両者間におけるアニオン交換反応が速やかに行われ、反応が効率良く進む。しかも、副生物であるハロゲン化アンモニウムが第1有機溶媒に難溶であるので、ハロゲン化アンモニウムは容易に除去される。分液処理工程においては、反応工程後の未反応のアルキルイミダゾリウムハライドと副生物のハロゲン化アンモニウムとが第2有機溶媒に易溶であるので、両者は第2有機溶媒に溶解して容易に除去される。従って、未反応物や副生物が低減され、目的とするイミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩が純度良く得られる。

【0031】請求項4記載の発明は、電解質として、請求項1又は2に記載の非水電解質を用いたことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池である。

【0032】正極活物質としては、特に限定されないが、一般に、リチウム二次電池に使用されるリチウムイ

オンを吸収放出する各種リチウム金属酸化物や、他の金属酸化物を、用いることができる。例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、LiNi_xCo_{1-x}O₂、LiMn₂O₄、MnO₂、V₂O₅などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0033】負極活物質としては、特に限定されないが、一般に、リチウム二次電池に使用されるリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料（例えば、グラファイト系材料、コークス系材料、炭素繊維、樹脂焼成炭素など）、金属リチウム、金属リチウムを主成分とする各種リチウム合金（例えば、Li-Al合金など）、各種リチウム金属酸化物、他の金属酸化物（例えば、WO₃、MoO₃、TiS₂、Li_{1-x}Ti_xO₃など）を、用いることができる。

【0034】特に、Li_{1-x}Ti_xO₃で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を、負極活物質として用いるのが好ましい。ここで、4/3 ≤ x ≤ 7/3であり、0 ≤ y ≤ 5/3である。また、置換元素Lは、Ti及びOを除く、2~16族の元素であり、具体的には、Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg、Pbなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この負極活物質は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。この負極活物質を用いた場合には、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となり、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が、金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さくなると考えられる。その結果、サイクル特性や充放電効率特性が更に良好となる。

【0035】請求項4記載の発明によれば、請求項1又は2に記載の非水電解質を用いており、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性が高く、しかも、電池性能が充分なレベルに保持される。

【0036】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述に限定されるものではない。

【0037】「非水電解質」

（実施例1）本実施例の非水電解質は、以下に示すような溶融塩製造工程と電解質製造工程とを経て得られる。

【0038】【溶融塩製造工程】この工程は、アルキル基付加工工程とアニオン交換工程とからなっている。

【0039】①アルキル基付加工工程

50 N-メチルイミダゾール 200g をジメチルホルムアミ

ド1000mlに溶解し、0℃に冷却し、これにエチルプロマイド563gを加え、0℃に冷却した状態で4日間攪拌した後、ロータリーエバポレータにて溶媒を除去した。次に、得られた濃縮物をジエチルエーテルにより抽出洗浄した。そして、析出した結晶をアセトン中にて再結晶させ、ろ過後、80℃にて8時間減圧乾燥した。これにより、中間生成物である、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイド(EMIBr)344gを得た。なお、得られたEMIBrは、殆ど着色していない白色結晶であった。

【0040】②アニオン交換工程

この工程は、反応工程と分液処理工程とからなっている。

(1) 反応工程

アルキル基付加工程で合成したEMIBr334gをアセトニトリル1000mlに溶解し、これにテトラフルオロホウ酸アンモニウム220gを加え、密閉した状態で室温にて2日間攪拌した後、沈殿物をろ過して除去し、ろ液をロータリーエバポレータにて濃縮した。

(2) 分液処理工程

濃縮により得られた液体を、2-プロパノールで分液処理することによって洗浄し、再びロータリーエバポレータにて濃縮した後、80℃にて8時間減圧乾燥した。これにより、最終生成物である、テトラフルオロホウ酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMIBF₄)288gを得た。なお、得られたEMIBF₄は、殆ど無色透明の液体であった。

【0041】【電解質製造工程】1リットルのEMIBF₄に1モルのLiBF₄を溶解させることにより、非水電解質を得た。これを本発明非水電解質aと称する。

【0042】(実施例2)アニオン交換工程の分液処理工程において2-プロパノールの代わりにエタノールを用い、その他は実施例1と同じとして、非水電解質を得た。これを本発明非水電解質bと称する。

【0043】(比較例1)アニオン交換工程の分液処理工程においてアルコール類による分液処理を行わず、その他は実施例1と同じとして、非水電解質を得た。これを比較非水電解質cと称する。

【0044】(比較例2)アニオン交換工程を次のように行い、その他は実施例1と同じとして、非水電解質を得た。これを比較非水電解質dと称する。

(1) 反応工程

アルキル基付加工程で合成したEMIBr348gをアセトン2000mlに溶解分散し、これにテトラフルオロホウ酸アンモニウム207gを加え、密閉した状態で室温にて2日間攪拌した後、沈殿物をろ過して除去し、ろ液をロータリーエバポレータにて濃縮した。

(2) 分液処理工程

濃縮により得られた液体を、2-プロパノールで分液処理することにより洗浄し、再びロータリーエバポレータ

にて濃縮した後、80℃にて8時間減圧乾燥した。これにより、最終生成物である、テトラフルオロホウ酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMIBF₄)328gを得た。なお、得られたEMIBF₄は、淡褐色液体であった。

【0045】(分析)

(1) 本発明非水電解質a、b及び比較非水電解質c、dについて、TGA測定を行った。

【測定条件】昇温速度は10℃/分、測定温度範囲は室温～500℃とした。

【0046】【結果】本発明非水電解質a、b及び比較非水電解質c、dのTG曲線を図1に示す。図1からわかるように、比較非水電解質c、dでは、280℃付近、380℃付近、及び430℃付近に、三段階の重量減が確認された。なお、比較非水電解質cの300℃における熱重量減は4.2%、比較非水電解質dの300℃における熱重量減は4.9%であった。これに対し、本発明非水電解質a、bでは、380℃付近と430℃付近に、二段階の重量減が確認されたが、280℃付近の重量減は殆ど確認されなかった。なお、本発明非水電解質aの300℃における熱重量減は0.4%、本発明非水電解質bの300℃における熱重量減は0.7%であった。従って、比較非水電解質c、dは、300℃未満で気化・分解又は炭化する成分を3%以上含有しているが、本発明非水電解質a、bは、300℃未満で気化・分解又は炭化する成分を3%以上含有していないことが確認された。

【0047】(2) 中間生成物であるEMIBrと、アニオン交換時の沈殿物(副生物)である臭化アンモニウムとについて、同様にしてTGを測定した。得られたTG曲線を図2に示す。

【0048】図2からわかるように、EMIBr及び臭化アンモニウムのいずれも、280℃付近に重量減が確認された。従って、比較非水電解質c、dに含有されている不純物である、280℃付近で気化・分解又は炭化する成分の主成分は、アニオン交換工程で完全にアニオン交換されずに残存する未反応物であるEMIBr、又は、アニオン交換後、除去しきれずに残存する副生物である臭化アンモニウム、のいずれかである可能性が高いことがわかった。

【0049】(3) 以上のような結果が得られた原因是、以下のように推定される。

①EMIBr及びテトラフルオロホウ酸アンモニウムは、アセトニトリルには易溶であるが、アセトンには比較的難溶である。最終生成物であるEMIBF₄は、アセトニトリル、アセトン共に易溶である。副生物である臭化アンモニウムは、アセトニトリル、アセトン共に比較的難溶である。従って、反応溶媒にアセトニトリルを用いた本発明非水電解質a、b及び比較非水電解質cでは、アニオン交換反応が速やかに行われ、反応が効率良

く進む。これに対して、反応溶媒にアセトンを用いた比較非水電解質dでは、アニオン交換反応の効率が悪いと考えられ、完全にアニオン交換されずに残存する未反応物であるEMIBrの割合が高いと考えられる。

【0050】②最終生成物であるEMIBF₄は、2-プロパノールやエタノールなどのアルコール類に難溶であるが、EMIBr及び臭化アンモニウムは、該アルコール類に易溶である。従って、本発明非水電解質a、bでは、アニオン交換後のアルコール類による分液処理によって、EMIBr及び臭化アンモニウムが効率良く除去される。これに対して、比較非水電解質cでは、アニオン交換後のアルコール類による分液処理を行わないため、EMIBr及び臭化アンモニウムの残存している割合が高いと考えられる。また、比較非水電解質dでは、アニオン交換されないで残存するEMIBrの割合が高いため、アルコール類による分液処理を行っても、EMIBrが完全には除去されず、EMIBrの残存している割合が高いと考えられる。

【0051】「非水電解質リチウム二次電池」

(実施例3) 図3は本発明の非水電解質リチウム二次電池の断面図である。この非水電解質リチウム二次電池は、正極1、負極2、及びセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム6とで構成されている。正極1は正極合剤11が正極集電体12の一面に塗布されて構成されており、負極2は負極合剤21が負極集電体22の一面に塗布されて構成されている。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム6は、極群4を覆い、その四方が熱溶着されて極群4を封止している。

【0052】次に、上記構成の非水電解質リチウム二次電池の製造方法を説明する。正極1は次のようにして得た。即ち、正極活物質であるLi_{1+x}Ti_{1-x}O₂と、導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を、アルミ箔からなる正極集電体12の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようにプレスした。こうして、正極集電体12に正極合剤11が塗布されてなる正極1を得た。

【0053】負極2は次のようにして得た。即ち、負極活物質であるLi_{1+x}Ti_{1-x}O₂と、導電剤であるケッシュエンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を、アルミ箔からなる負極集電体22の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようにプレスした。こうして、負極集電体22に負極合剤21が塗布されてなる負極2を得た。

【0054】極群4は、正極合剤11と負極合剤21とを対向させ、その間に、ポリエチレン製微多孔膜からな

るセパレータ3を配し、負極2、セパレータ3、及び正極1を積層することによって、構成した。

【0055】非水電解質は、実施例1と同様にして得た。即ち、本発明非水電解質aを用いた。

【0056】そして、非水電解質に極群4を浸漬することにより、極群4に非水電解質を含浸させた。

【0057】こうして得た電池を本発明電池Aと称する。本発明電池Aの設計容量は、10mAhである。

【0058】(実施例4) 非水電解質として、実施例2と同様にして得た本発明非水電解質bを用い、その他は実施例3と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。これを本発明電池Bと称する。

【0059】(比較例3) 非水電解質として、比較例1と同様にして得た比較非水電解質cを用い、その他は実施例3と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。これを比較電池Cと称する。

【0060】(比較例4) 非水電解質として、比較例2と同様にして得た比較非水電解質dを用い、その他は実施例3と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。これを比較電池Dと称する。

【0061】(性能試験) 本発明電池A、B及び比較電池C、Dについて、充放電サイクル試験を行った。

【試験条件】 試験温度は20°Cとした。充電は、電流1mA、終止電圧2.6Vで、定電流充電とした。放電は、電流1mA、終止電圧1.2Vで、定電流放電とした。

【0062】【結果】 図4は本発明電池A、B及び比較電池C、Dの充放電サイクル特性を示す。なお、電池設計容量との比率を放電容量(%)とした。図4からわかるように、比較電池Dでは、充放電初期でも略80%の放電容量しか得られず、更にサイクルが経過すると放電容量は急激に低下し、30サイクル目には放電容量が60%を下回った。比較電池Cでは、充放電初期には略100%の放電容量が得られたが、サイクルが経過すると放電容量が急激に低下し、100サイクル目には放電容量が60%を下回った。これに対し、本発明電池A、Bでは、充放電初期から略100%の放電容量が得られただけでなく、200サイクル経過後も80%以上の放電容量が保持された。

【0063】これらの原因は、次のように考えられる。比較電池C、Dでは、非水電解質に、不純物として、EMIBr又は臭化アンモニウムのいずれかと考えられるところの、280°C付近で気化・分解又は炭化する成分が、3%以上含有されている。そのため、電池の充放電に伴って、電極活物質の充放電反応以外の副反応として、これらの不純物の分解反応が起こり、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

【0064】これに対し、本発明電池A、Bでは、非水電解質は、300°C未満で気化・分解又は炭化する成分を3%以上含有していない。そのため、電池の充放電中

に、電極活性物質の充放電反応以外の副反応は殆ど起こらず、その結果、良好なサイクル特性や充放電効率特性が得られる。

【0065】また、本発明電池A、B及び比較電池C、Dでは、非水電解質として、EMIBF₄のような常温溶融塩を用いている。この常温溶融塩は、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、高温保存によつても気体化することは殆どなく、しかも、難燃性又は不燃性を有する。それ故、これらの電池の非水電解質は、加熱試験によつても容易に燃焼することはない。従つて、これらの電池では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性が優れている。

【0066】以上から、本発明電池A、Bは、比較電池C、Dに比較して、高い安全性及び優れた電池性能を有している。

【0067】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有しているので、電池に用いた場合において、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、高い安全性を発揮できる。

【0068】しかも、300℃未満で気化・分解又は炭化する成分の含有率が3%未満であるので、上記安全性を確実に発揮できる。

【0069】請求項2記載の発明によれば、電池に用いた場合において、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、より高い安全性*

*を発揮でき、更に、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を充分に得ることができる。

【0070】請求項3記載の発明によれば、未反応物や副生物などの不純物を低減でき、目的とする常温溶融塩ひいては非水電解質を純度良く得ることができる。

【0071】請求項4記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、より高い安全性を発揮でき、更に、優れたサイクル特性や充放電効率特性を発揮できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明非水電解質a、b及び比較非水電解質c、dのTG曲線を示す図である。

【図2】 EMIBr及び臭化アンモニウムのTG曲線を示す図である。

【図3】 本発明の非水電解質リチウム二次電池の断面図である。

【図4】 本発明電池A、B及び比較電池C、Dの充放電サイクル特性を示す図である。

【符号の説明】

1 正極

1 1 正極合剤

1 2 正極集電体

2 負極

2 1 負極合剤

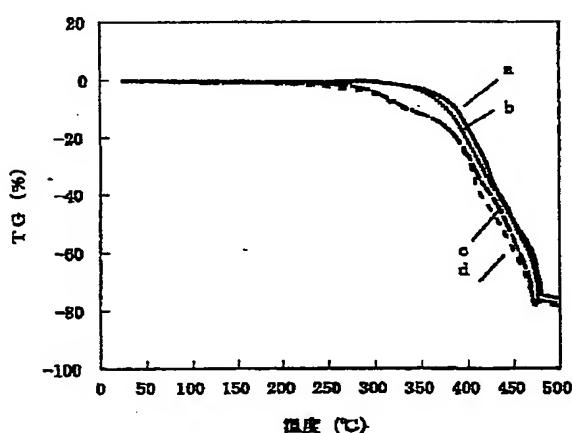
2 2 負極集電体

3 セパレータ

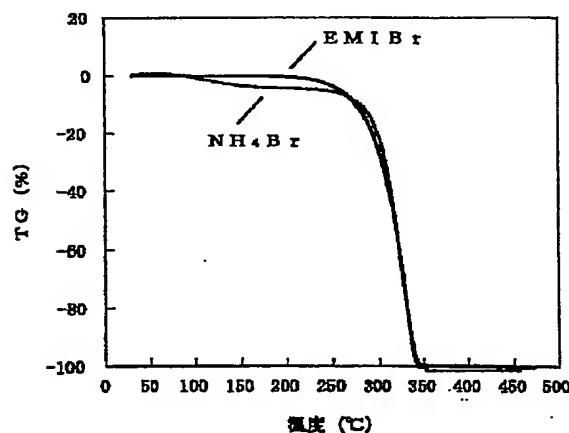
4 極群

6 金属樹脂複合フィルム

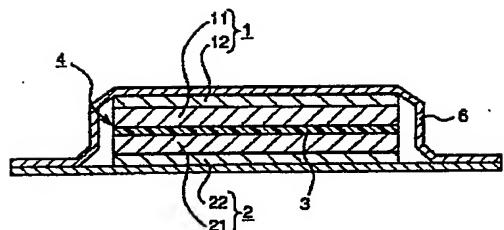
【図1】



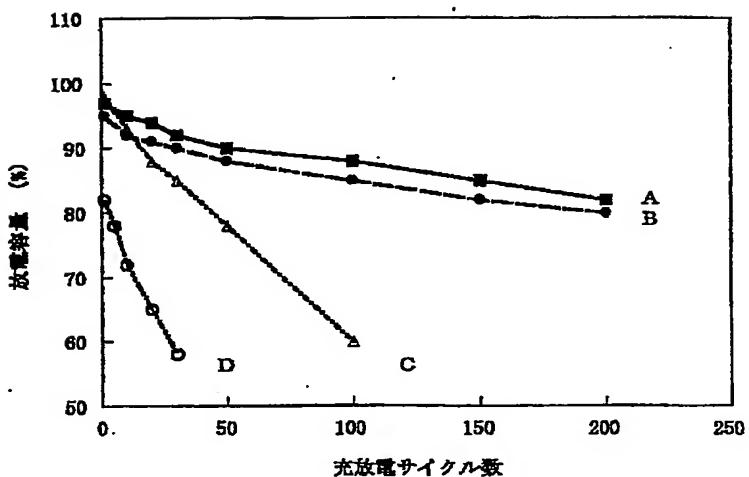
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 井土 秀一

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 佐野 茂

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 竹内 健一

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL02 AL03 AL04

AL06 AL07 AL08 AL12 AM07

AM09 BJ04 BJ12 DJ09 HJ01

HJ02 HJ14